

DOCKET NO.: 264744US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Jochem HENKELMANN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08045

INTERNATIONAL FILING DATE: July 23, 2003

FOR: PREPARATION OF ACETYLENE ALCOHOLS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 36 578.4	08 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08045. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**BEST AVAILABLE COPY**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU  
Patente Marken

To:

18 Nov. 2003  
*4P*BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 LUDWIGSHAFEN  
Germany

Date of mailing (day/month/year) 12 November 2003 (12.11.03)	IMPORTANT NOTIFICATION	
Applicant's or agent's file reference 0000053823		
International application No. PCT/EP03/08045	International filing date (day/month/year) 23 July 2003 (23.07.03)	
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 08 August 2002 (08.08.02)	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
08 Augu 2002 (08.08.02)	102 36 578.4	DE	09 Sept 2003 (09.09.03)

**CORRECTED  
VERSION**

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Maria KIRCHNER (Fax 338 8970)
Facsimile No. (41-22) 338.89.70	Telephone No. (41-22) 338 8056

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



ED 03/08045

REC'D 09 SEP 2003  
WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 36 578.4  
**Anmeldetag:** 08. August 2002  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Acetylenalkoholen  
**IPC:** C 07 C 33/048

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

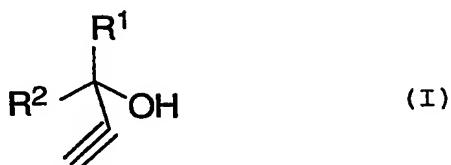
München, den 27. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hiebinger

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acetylenalkoholen der allgemeinen Formel I  
5

10



wobei

15  $R^1$ ,  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, einen gesättigten oder einen ein oder mehrfach ungesättigten  $C_1-C_{30}$ -Alkyl-, Aryl-, Cycloalkylalkyl- oder Cycloalkylrest bedeuten, die gegebenenfalls substituiert sein können oder eine Gruppe der allgemeinen  
20 Formel (II) bedeuten können

25



wobei

30  $R^3$ ,  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen gesättigten oder einen ein oder mehrfach ungesättigten  $C_1-C_{30}$ -Alkyl-, Aryl-, Cycloalkylalkyl- oder Cycloalkylrest bedeuten, die gegebenenfalls substituiert sein können und die gestrichelte Linie eine zusätzliche Doppelbindung bedeuten kann,  
35

35

durch Monoethinylierung eines Ketons der allgemeinen Formel  $R^1-CO-R^2$  durch

40 (a) Umsetzung von Lithium mit einem  $C_1-C_{10}$ -Alkylhalogenid  
 (b) Einleiten von Acetylengas  
 (c) Zugabe des Ketons.

45

806/2000 IB/fr 08.08.2002

2

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von Lithium mit dem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylhalogenid in Gegenwart katalytischer Mengen Naphthalin oder 4,4'-Di-tert-butylbiphenyl stattfindet.

5

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Keton ausgewählt ist aus der Gruppe Aceton, Methylvinylketon,  $\beta$ -Ionon, Tetrahydrogeranylacetone, 6-Methylheptanon, Hexahydrofarnesylacetone, Diethylketone, 10 Methylethylketone, Cyclohexanon, Methyl-t-butylketone, Pseudo-ionon, Methylhexenon, H-Geranylacetone.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Verfahren zur Herstellung von Acetylenalkoholen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acetylenalkoholen durch Monoethinylierung eines Ketons durch Umsetzung eines Alkylhalogenids mit Lithium.

10 Stand der Technik ist die kontinuierlich betriebene Ethinylierung von Ketonen mit Acetylen in flüssigem Ammoniak mit katalytischen Mengen Base (meist KOH oder K-Methylat in einem polaren, protischen Solvens; 10-40°C; 20 bar), wie z.B. beschrieben in DE 12 32 573.

15

In einem weiteren Verfahren für die 1,2-Ethinylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone wird ein Monolithiumacetylid-Komplex in einem inerten organischen Lösungsmittel mit der entsprechenden Carbonylverbindung umgesetzt (CH 642 936). Der aktive Lithiumacetylid-  
20 Ammoniak-Komplex wird hergestellt, indem man Ammoniak aus einer Lithiumacetylid-Ammoniak-Lösung bei -30 bis -20°C abdampft und durch ein organisches Lösungsmittel ersetzt. Als alternatives Verfahren wird die Umsetzung von Lithiumamid mit Acetylen in einem inerten organischen Lösungsmittel angeführt.

25

In US 2,472,310 wird eine Methode zur Ethinylierung von schnell aldolisierenden Ketonen, wie beispielsweise  $\beta$ -Ionon unter basischen Bedingungen beschrieben. Der dazu benötigte Lithiumacetylid-Ammoniak-Komplex wird dargestellt, indem bei -40°C Acetylen in flüssigen Ammoniak eingeleitet wird und gleichzeitig Lithium zugegeben wird (O.A. Shavrygina, D.V. Nazarova, S.M. Makin, Zh. Org. Khim. 1966, 2, 1566-1568).

Nachteilig bei den genannten Verfahren ist die geringe Selektivität der Lithiumacetylidbildung, da das Lithiumacetylid als Mono- oder Dilithiumacetylid oder als Gemisch der beiden Komponenten vorliegen kann. Ein weiterer Nachteil ist die erforderliche tiefe Temperatur, um den Ammoniak flüssig zu halten und der Lösungsmittelaustausch nach der Lithiumacetylidbildung.

40

US 2,425,201 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha,\beta$ -un gesättigten Ketonen unter Verwendung von Calciumacetylid. Die Ethinylierung findet bei Temperaturen von -70 bis -40°C statt.

45 DE 10 81 883 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ethynylonol durch Umsetzung von Natriumacetylid mit  $\beta$ -Ionon in einem organischen Lösungsmittel. Zur Steigerung der Acetylenkonzentra-

tion im Reaktionsgemisch wird Acetylen unter Druck eingesetzt. Im Vergleich zur drucklosen Fahrweise wird Ethinylionol in verbesserter Ausbeute erhalten.

5 In einem weiteren Verfahren (DE 17 68 877) wird die Herstellung von Acetylenalkoholen durch Umsetzung von Natriummethanolat mit Acetylen und einem entsprechenden Keton in einem organischen Lösungsmittel unter Druck, bei ca. 14 bar beschrieben. Das Arbeiten unter Druck ist bei diesem Verfahren im Hinblick auf die

10 Sicherheit beim Umgang mit Acetylen und den damit verbundenen Kosten jedoch als deutlicher Nachteil zu sehen.

Anstelle von Lithium in flüssigem Ammoniak ist auch die Verwendung von Natrium möglich, wobei ebenfalls nach der Natriumacetyl-  
15 lidbildung das Keton in einem anderen Lösungsmittel zugegeben werden muss, damit der Ammoniak langsam abdampft (P. Karrer, J. Benz, Helv. Chim. Acta 1948, 31, 390-295).

In einem anderen Verfahren beruht die Darstellung von Lithiumacetylid auf der Umsetzung von Lithium mit Naphthalin und Acetylen, wobei zuerst durch Elektronenübertragung ein Naphthalin-Radikal-anion gebildet wird, das dann als Base wirkt und mit Acetylen das Lithiumacetylid bildet. Die Umsetzung mit  $\beta$ -Ionon ergibt dann in 90 %iger Ausbeute das gewünschte Ethinylionol (K. Suga, S. Watanabe, T. Suzuki, Can. J. Chem. 1968, 46, 3041-3045). Nicht von Vorteil ist hier die Verwendung von halbstöchiometrischen Mengen Naphthalin bezogen auf  $\beta$ -Ionon.

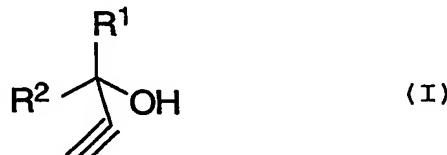
Weiterhin ist ein katalytischer Prozess zur Darstellung von  
30 Alkyllithium-Verbindungen bekannt. Lithium bildet in Anwesenheit von 4,4'-Di-tert-butylphenyl als Katalysator durch einfache Elektronenübertragung ein Radikal-anion, welches durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden die korrespondierenden Alkyllithium-Spezies bildet (P.K. Freeman, L. L: Hutchinson, Tetrahedron Letters, 1976, 35 22, 1849-1852; P.K. Freeman, L.L: Hutchinson, J. Org. chem. 1983, 48, 4705-4713). Als Katalysator kann in einigen Fällen auch Naphthalin verwendet werden. Die in der Reaktion gewonnene Alkyl-lithium-Verbindung wird bevorzugt zur Alkylierung verschiedener Elektrophile eingesetzt (M. Yus, D. Ramon, J. Chem. Soc., Chem. 40 Comm. 1991, 398-400; T.R. van den Ancker, M.J. Hdgson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1999, 2869-2870).

Aufgabe der Erfindung war die Entwicklung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung von Acetylenalkoholen, das die im 45 Stand der Technik beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

3

Überraschenderweise wurde die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, durch ein Eintopf-Verfahren zur Herstellung von Acetylenalkoholen der allgemeinen Formel I

5



10

wobei

15  $R^1$ ,  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, einen gesättigten oder einen ein oder mehrfach ungesättigten  $C_1-C_{30}$ -Alkyl-, Aryl-, Cycloalkylalkyl- oder Cycloalkylrest bedeuten, die gegebenenfalls substituiert sein können oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II) bedeuten kön-  
nen

20



25

wobei

30  $R^3$ ,  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen gesättigten oder einen ein oder mehrfach ungesättigten  $C_1-C_{30}$ -Alkyl-, Aryl-, Cycloalkylalkyl- oder Cycloalkylrest bedeuten, die gegebenenfalls substituiert sein können und die gestrichelte Linie eine zusätzliche Doppelbindung bedeuten kann,

35 durch Monoethinylierung eines Ketons der allgemeinen Formel  $R^1-CO-R^2$  durch

- (a) Umsetzung von Lithium mit einem  $C_1-C_{10}$ -Alkylhalogenid
- (b) Einleiten von Acetylengas
- 40 (c) Zugabe des Ketons.

Die Umsetzung von Lithium mit Alkylhalogenid findet bevorzugt in Gegenwart katalytischer Mengen Naphthalin oder 4,4'-Di-tert-butylbiphenyl statt. Als Lösungsmittel kann dazu Tetrahydrofuran 45 verwendet werden.

Unter einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest versteht man einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Butyl- oder einen t-Butylrest.

Unter einem ein oder mehrfach ungesättigten geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylrest versteht man beispielsweise, wenn nicht anders angegeben einen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl-, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptenyl, Octyl-, Nonyl-, Decyl, 1-Propenyl-, 2-Propenyl-, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 1-Methyl-2-Pentenyl-, Isopropenyl-, 1-Butenyl-, 10 Hexenyl-, Heptenyl-, Octenyl-, Nonenyl-, oder einen Decenylrest bzw. die den unten aufgeführten Verbindungen entsprechenden Reste.

Cycloalkyl steht für einen 3-7-gliedrigen gesättigten oder einen 15 ein oder mehrfach ungesättigten 3-7-gliedrigen Ring in dem eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch O oder NH ersetzt sein kann, wie u. a. den Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder den Cycloheptyring, vorzugsweise den Cyclopentyl- oder den Cyclohexylring.

20 Unter einem Arylrest versteht man einen Benzyl, Phenyl- oder Naphthylrest.

Weitere Substituenten neben C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl können Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Butyl-, t-Butyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, 25 Jod-, Nitro- oder Aminoreste sein.

Die folgenden Ketone können beispielsweise zur Ethinylierung eingesetzt werden:

30 Aceton, Methylvinylketon,  $\beta$ -Ionon, Tetrahydrogeranylacetone, 6-Methylheptanon, Hexahydrofarnesylacetone, Diethylketone, Methyl-ethylketon, Cyclohexanon, Methyl-t-butylketon, Pseudoionon, Methylhexenon, H-Geranylacetone, bevorzugt Aceton, Methylvinylketon oder  $\beta$ -Ionon.

35 Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch Reaktion von Lithium in Gegenwart katalytischer Mengen (12.5 Mol%) 4,4'-Di-tert-butylbiphenyl mit einem Alkylhalogenid, beispielsweise 1-Chlorbutan bei Temperaturen von -20 bis -10°C, 40 bevorzugt bei -15°C in situ Alkyllithium generiert. Nach Entfernung des überschüssigen Lithiums aus der Reaktionsmischung durch Filtration wird Acetylengas zur Herstellung von Lithiumacetylid eingeleitet.

Als letzter Schritt der Eintopfreaktion erfolgt die Zugabe des Ketons bei 0 bis 10°C, bevorzugt bei 0°C. Überraschenderweise findet keine Disproportionierung des Lithiumacetylids in Dilithiumacetylid und Acetylen statt.

5

Als Lösungsmittel kann hierbei Tetrahydrofuran verwendet werden.

Bei der erfindungsgemäßen Reaktion wurde ausschließlich die Bildung der Monolithiumacetylid-Spezies beobachtet, während man bei 10 der Umsetzung von käuflichem Alkyllithium, beispielsweise Butyllithium, mit Acetylen oberhalb von -25°C eine Disproportionierung zu Acetylen und unlöslichem Dilithiumacetylid beobachtet. Dilithiumacetylid in Tetrahydrofuran steht bei 0°C mit der Monoacetylid-Spezies im Gleichgewicht, wodurch bei Zugabe eines Elek- 15 trophils das Gleichgewicht verschoben und dadurch die entsprechende ethinylierte Spezies erhalten wird.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Acetylenalkohole, beispielsweise ausgehend von den Ketonen Aceton,  $\beta$ -Ionon 20 oder Methylvinylketon problemlos in guten bis sehr guten Ausbeuten herstellen. Die Ethinylierungsprodukte von  $\beta$ -Ionon und Methylvinylketon stellen Vorprodukte der Vitamin A und der Astaxanthin-Synthese dar.

25 Neben der Umsetzung der erfindungsgemäßen Ketone ist es auch möglich Trimethylsilylchlorid zur Darstellung von Trimethylsilacetylen umzusetzen. Trimethylsilylacetylen wird zur Darstellung von Endiinen eingesetzt, welche als Anti-Tumor-Reagenzien aktiv sind.

30 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken:

#### Beispiele

35 Die Reaktion findet in zwei 250 ml-HWS-Gefäßen unter Argon statt. Zuerst wird 2,4 g (0,34 mol) Lithium-Draht in kleine Stücke geschnitten und zusammen mit 5,4 g (20 mmol) des Katalysators in 200 ml Tetrahydrofuran bei -15°C suspendiert. Nachdem eine intensive Blaufärbung der Reaktionsmischung aufgetreten ist, wird über 40 einen Tropftrichter 14,8 g (0,16 mol) 1-Chlorbutan in 20 ml Tetrahydrofuran innerhalb von zwei Stunden zugegeben und anschließend noch zwei weitere Stunden gerührt. Die Lithiumabtrennung erfolgt durch Überführung der überstehenden Lösung in ein zweites ml-HWS-Gefäß, in die dann bei -15°C Acetylen (1,5 h) mit 45 einem Strom von 4 l/h eingeleitet wird. Nach der Lithiumacetylidbildung wird 0,18 mol des entsprechenden Ketons in 20 ml Tetrahydrofuran über einen Tropftrichter bei 0°C innerhalb von zwei

Stunden zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird durch Zugabe von Wasser hydrolysiert, und die Phasen werden getrennt.

	Bsp.	Kat.	Keton	Produkt	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]	Bemerkung
5	1	Biph	Aceton	MBI	100	81,0	81,0	—
	2	Biph	MVK	VBI	98,1	59,1	57,9	Zutropfen von MVK bei -10°C, wg. Polymerisation
10	3	Biph	β-Ionon	Ethinyliol-nol	99,4	78,9	78,4	16 h Rühren nach β-Ionon-Zugabe
	4	Biph	TMS-Cl	TMS-Acetylen	99,2	92,1	91,4	—
15	5	Naph	Aceton	MBI	98,9	57,1	56,5	NP: Alkylierung von Naph
	6	Biph	1,2-Epoxybutan	—	—	—	—	kein Produkt
20	7	Biph	Butylchlorformiat	—	—	—	—	kein Produkt
	8	Biph	Methylchlorformiat	—	—	—	—	kein Produkt

MBI: Methylbutinol

MVK: Methylvinylketon

VBI: Vinylbutinol

25 Biph: 4,4'-Di-tert.-butylbiphenyl

Naph: Naphthalin

30

35

40

45

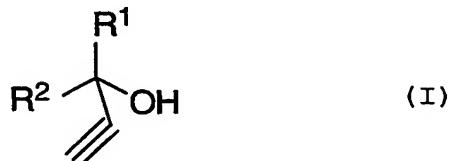
## Verfahren zur Herstellung von Acetylenalkoholen

## Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acetylenalkoholen der allgemeinen Formel I

10



15 wobei

11 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, einen gesättigten oder einen ein oder mehrfach ungesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-, Aryl-, Cycloalkylalkyl- oder 20 Cycloalkylrest bedeuten, die gegebenenfalls substituiert sein können oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II) bedeuten können

25



wobei

30

12 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen gesättigten oder einen ein oder mehrfach ungesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-, Aryl-, Cycloalkylalkyl- oder Cycloalkylrest bedeuten, die gegebenenfalls substituiert sein 35 können und die gestrichelte Linie eine zusätzliche Doppelbindung bedeuten kann,

durch Monoethinylierung eines Ketons der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>-CO-R<sub>2</sub> durch

40

- (a) Umsetzung von Lithium mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylhalogenid
- (b) Einleiten von Acetylengas
- (c) Zugabe des Ketons.

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**